

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-285403

(P2008-285403A)

(43) 公開日 平成20年11月27日(2008.11.27)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO1B 33/02	(2006.01)	CO1B 33/02	E	4G072
CO1B 33/03	(2006.01)	CO1B 33/03		

審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-129618 (P2008-129618)	(71) 出願人	390008969
(22) 出願日	平成20年5月16日 (2008.5.16)		ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ フト
(31) 優先権主張番号	102007023041.0		Wacker Chemie AG
(32) 優先日	平成19年5月16日 (2007.5.16)		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスー ザイデループラッツ 4
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 Muenchen , Germany
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

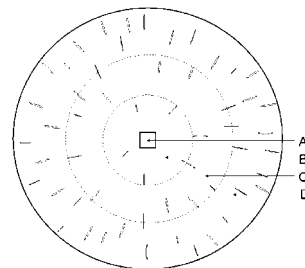
(54) 【発明の名称】 帯域引き上げ用の多結晶シリコンロッド及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 F Z用の120mmより大きい直径を有する多結晶シリコンロッドの製造で高い歩留まりで多結晶シリコンロッドを提供し、それを大きな直径のF Z単結晶に引き上げる際の頻繁な欠陥形成に対抗する。

【解決手段】 最も内側の領域Aに多結晶の細いロッドが存在し、細いロッドの周りに析出された針状結晶がない又は僅かしかない領域Bが存在し、外側の領域Dに針状結晶の面積割合が7%未満であり、針状結晶の長さは1.5mm未満であり、その幅は2mm未満であり、外側の領域でマトリクスの微結晶の長さは0.2mmを超過せず、領域BとDとの間に領域Bの組織から領域Dの組織に滑らかに移行する混合領域Cが存在するポリシリコンロッドにより解決される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

熱分解されたか又は水素によって還元されたケイ素含有の反応ガスからフィラメントロッド上で高純度のシリコンを析出させることによって得られる多結晶シリコンロッドであって、該多結晶シリコンロッドは、ロッドの放射断面において、異なる微細構造を有する少なくとも4つの異なる領域を有し、その際、

a) 最も内側の領域 A、つまり多結晶ロッドの中央において、多結晶の細いロッドが存在することと、

b) この細いロッドの周りに、析出された多結晶シリコンの領域 B が存在し、その領域は、針状結晶がないこと又は非常に僅かしかないことで特徴付けられることと、

c) 多結晶シリコンロッドの外側の領域 D において、針状結晶の面積割合が、7%未満であり、その際、該針状結晶の長さは、15mm未満であり、かつ該針状結晶の幅は、2mm未満であり、かつこの多結晶シリコンロッドの外側の領域においては、マトリクス of 微結晶の長さは、0.2mmを超過しないことと、

d) 領域 B と D との間に、混合領域 C が存在し、その領域では、結晶組織は、領域 B における組織から領域 D における組織へと滑らかに移行することと

を特徴とする多結晶シリコンロッド。

【請求項 2】

熱分解されたか又は水素によって還元されたケイ素含有の反応ガスから高純度のシリコンを析出させることによって得られる FZ 法用の多結晶シリコンロッドであって、フィラメントロッドが多結晶シリコンからなることを特徴とする多結晶シリコンロッド。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の多結晶シリコンロッドであって、得られるロッドの直径が、120mmより大きいことを特徴とする多結晶シリコンロッド。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の多結晶シリコンロッドであって、フィラメントロッドが、5~10mmの辺の長さを有する正方形の断面を有することを特徴とする多結晶シリコンロッド。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の多結晶シリコンロッドであって、フィラメントロッドの微細構造が、領域 B もしくは D の微細構造に相当することを特徴とする多結晶シリコンロッド。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の多結晶シリコンロッドであって、フィラメントロッドの周りに存在する領域 B の直径が、少なくとも、後に使用される FZ 法での溶融帯域と同じ大きさであることを特徴とする多結晶シリコンロッド。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の方法において、フィラメントロッドの周りに存在する領域 B の直径が、30mmより大きいことを特徴とする多結晶シリコンロッド。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の多結晶シリコンロッドであって、領域 B における針状結晶の面積割合が、1%未満であり、その際、該針状結晶が、5mm以下の長さであり、かつ1mm以下の幅であることを特徴とする多結晶シリコンロッド。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の多結晶シリコンロッドであって、外側の領域 D が、遅くとも、ロッドの120mmの直径で始まることを特徴とする多結晶シリコンロッド。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の多結晶シリコンロッドであって、発生する混合領域 C が、領域 B における組織から領域 D における組織へと滑らかに移行する結晶組

10

20

30

40

50

織からなることを特徴とする多結晶シリコンロッド。

【請求項 1 1】

請求項 1 から 1 0 までのいずれか 1 項に記載の多結晶シリコンロッドであって、ロッド断面が析出リングを有さないことを特徴とする多結晶シリコンロッド。

【請求項 1 2】

請求項 1 から 1 1 までのいずれか 1 項に記載の多結晶シリコンロッドの製造方法において、

- a) シリコン製のフィラメントロッドの形の支持体を取り付ける工程と、
 - b) ロッド温度を 9 5 0 ~ 1 0 9 0 に調整して、析出を開始させる工程と、
 - c) 水素で希釈された高くても 3 0 % のクロロシラン化合物のモル割合を有するケイ素含有ガスからシリコンを析出させるが、その際、ガス流量を選択して、シリコン堆積速度を 0 . 2 ~ 0 . 6 mm / h とする工程と、
 - d) ロッドの直径が少なくとも 3 0 mm に達するまで前記条件を保持して、内側の領域を形成させる工程と、
 - e) 遅くとも、1 2 0 mm のロッド直径に達した後に、ロッド温度を 9 3 0 ~ 1 0 3 0 に切り替え、そして注入される水素量を低減させ、供給ガス中のクロロシランのモル割合を、少なくとも 3 5 % であるが、多くとも 6 0 % に高め、その際、ガス流量を選択して、シリコン堆積速度を 0 . 2 ~ 0 . 6 mm / h とすることで、外側の領域を形成させる工程と、
 - f) 内側の領域の製造に際してのプロセス条件を、外側の領域のためのプロセス条件へと滑らかに切り替えるが、その際、ガス流量を選択して、シリコン堆積速度を 0 . 2 ~ 0 . 6 mm / h とする工程と
- を含み、
- g) 全析出時間の間に成長条件を急激に変化させない、多結晶シリコンロッドの製造方法。

10

20

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載の方法において、使用されるフィラメントロッドが多結晶シリコンからなることを特徴とする、多結晶シリコンロッドの製造方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 2 又は 1 3 に記載の方法において、使用されるフィラメントロッドの長さに対する平均歩留まりが、7 0 % より高いことを特徴とする、多結晶シリコンロッドの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、浮遊帯域法（FZ法）による単結晶ロッドの製造に更に使用するための多結晶シリコン製のロッド並びにその製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

高純度多結晶シリコン（ポリシリコン）は、チョクラルスキー法（CZ）又は帯域溶融法（FZ = 浮遊帯域）による半導体用の単結晶シリコンの製造のための並びに光電装置用の太陽電池の製造のための出発材料として利用される。

40

【0 0 0 3】

多結晶シリコンロッドは、一般に、シーメンズ法により製造される。その際、ケイ素含有反応ガスが、熱分解されたか又は水素により還元され、そして高純度シリコンとしてシリコンからなる細いフィラメントロッド、いわゆる細いロッド又は心棒に析出される。反応ガスのケイ素含有成分としては、主に、ハロゲンシラン、例えばトリクロロシランが使用される。

【0 0 0 4】

前記方法は、酸素排除下で析出反応器中で実施される。一般に、前記反応器中では、2

50

本の隣接した細いロッドは、それらの自由端部で、ブリッジによりU字型の支持体に接続されている。U字型の支持体を、直流電流により析出温度に加熱し、そして反応ガス（水素とケイ素含有成分とからなる混合物）を供給する。

【0005】

FZ法により単結晶シリコンロッドを製造するのに適した多結晶シリコンロッドの製造のためには、単結晶（通常は任意の結晶方位）の細いロッド（フィラメントロッド）が使用される。これらのロッドは、別個の工程において、多結晶の前駆ロッド（V o r s t a b）から単結晶引き上げされる。その単結晶の細いロッドは、大抵は、円形（直径5～10mm）の又は正方形（辺の長さ5～10mm）の断面を有する。シリコンの析出に際して、ハロゲン含有のケイ素化合物が分解し、そして加熱された細いロッドの表面上にシリコンとして堆積する。その際、細いロッドの直径が大きくなる。

10

【0006】

所望の直径に到達した後に、析出を止め、その際に生じたロッド組を室温に冷却する。その形成体は、脚部としての2本の多結晶ロッドと、それらの脚部をつなぐ多結晶シリコンからなるブリッジとにより、U字型で構成されている。それらの脚部は、その端部で電流供給用の電極と合着され、そして反応完了後に該電極から分離される。

【0007】

U字体の基部とブリッジはFZ引き上げのために使用できないので、完成した多結晶ロッドの歩留まりは明らかに100%未満である。析出した多結晶シリコンロッドの最大長さは、使用される細いロッドの長さによって制限される。使用される細いロッドの長さに対する完成した多結晶シリコンロッドの長さは、長さ歩留まり（L a e n g e a u s b e u t e）もしくは簡単に歩留まりと呼ばれる。通常は、完成した多結晶ロッドの長さは、使用される細いロッドの長さの85%以下である。

20

【0008】

太い直径を有する多結晶シリコンロッドの製造に際して、しばしば、該ロッドが亀裂を有するか又は反応器から取り外す場合もしくは機械的な加工をして完成したロッドにする場合に破損することが観察される。その亀裂と破損は、ロッド内に、ロッド内部とロッド表面との間の温度差によって引き起こされる熱応力の結果として生ずる。その温度差と、それによる応力も、ロッドの直径が大きくなればますます増大する。特に熱応力が重大となるのは、ロッド直径が120mmより大きくなった場合である。

30

【0009】

亀裂又は高い熱的歪みをはらむロッドは、完成した多結晶ロッドにする機械的加工のために、並びに引き続いてのFZ法による単結晶ロッドの製造のために使用することができない。亀裂又は歪みを含むロッドは、機械的加工に際しておおかた破損する。当該ロッドが前記処理を切り抜けても、それらは帯域引き上げで悪い結果をまねくことがある。この方法では、ロッドは融点まで加熱されるので、亀裂もしくは熱的歪みを含むロッドは、更なる熱応力の結果として破碎されることがある。それにより、引き上げ法の中断によって材料損失と時間の損失がもたらされる。更に、引き上げ装置は、剥がれたロッドの破片によって損傷することもある。従って、亀裂及び熱的歪みを含む多結晶シリコンロッドは、引き上げの前により分けるか、又は欠陥箇所まで短くせねばならない。多結晶シリコンロッド中の亀裂は、肉眼で、又は公知の方法によって、例えば音響試験もしくは超音波技術によって検出することができる。この材料の除外は、更に歩留まりを下げる。先行技術により用いられる方法は、FZ法用の完成した亀裂を含まない多結晶シリコンロッドについて、使用される細いロッドの長さに対する50%以下の平均の歩留まりを、ロッド直径が120mmより大きい場合に可能にする。

40

【0010】

引き上げられた単結晶FZシリコンの無欠陥の歩留まりは、使用される多結晶シリコンロッドの微細構造に依存する。シーメンス反応器において多結晶シリコンロッドを製造する際に、単結晶の細いロッド上にシリコンが単結晶形で析出する。幾らかの時間が経過した後、析出条件に応じて、その方式は多結晶型に変わる。その際、シリコンは、微結晶

50

性マトリクスの中でも、その微結晶性マトリクス中に混在する粗粒の、たいていは針状の単結晶（しばしば双晶もしくは三連双晶としても）の包有物（針状結晶）の形でも析出する。針状結晶は、大部分が放射状に整列されており、その際、その長軸は、 $\langle 111 \rangle$ 方位、 $\langle 100 \rangle$ 方位もしくは $\langle 110 \rangle$ 方位を示しうる。不均質な微細構造によって、個々の晶子は、その大きさに相応して、浮遊帯域の通過に際して均一に溶解されない。その大きさのため溶解されていない晶子は、固体粒子として溶解帯域をとって単結晶ロッドへと通り抜け、そして未溶解の粒子として単結晶の凝固面に組み込まれることがある。次いで、その箇所欠陥形成が引き起こされる。

【0011】

US - 5, 976, 481号は、多結晶シリコンロッドを反応器中で熱的後処理することによって亀裂形成を回避することを記載している。しかしながら、該方法は、析出完了後にロッドの冷却に際してはじめて生ずる亀裂の形成のみを回避できるにすぎない。しかし、析出の間にもすでにロッド中に亀裂が形成することがある。

10

【0012】

EP - 0445036号は、シリコンが単結晶もしくは粗大結晶としてのみ析出する条件での多結晶シリコンロッドの中間領域の製造を記載している。しかしながら、前記方法のためには、単結晶の細いロッドは、特定の方位（長軸は $\langle 100 \rangle$ 方位に有する）の正方形の断面を必要とし、その製造は非常に面倒で費用がかかる。更に、前記方法は、高い温度と低い析出速度を要求する。より低い析出速度は、この析出プロセスの経済性をより低くすることを意味する。高い析出温度は、高い熱応力を引き起こし、それにより亀裂を含むロッドがもたらされる。

20

【0013】

US - 3, 540, 871号、US - 4, 255, 463号及びDE - 2727305号は、単結晶析出を種々の要因によって抑えることができるため、そもそも最初から多結晶シリコンのみが成長する方法を記載している。しかし、前記の方法は、好ましくない粗大単結晶包有物の形成を抑えることができない。更に、推奨される方法は、120mmより大きい直径を有する太い多結晶シリコンロッドの場合には高い熱応力を引き起こすので、機械的加工後の完成したロッドの無亀裂の歩留まりは、非常に低く、大抵は少なくとも40%よりも低い。DE2727305号においては、粗大結晶粒の成長を析出の間にどのように抑えられるかを提案している。そのためには、約1時間にわたって、温度（1100 から出発する）を、200 だけ下げ、そしてガス流量を25%だけ低下させ、ハロゲンシランのモル割合を7~15%から50%にまで高める。この工程は、複数回（三回まで）繰り返される。この実施様式は、絶え間なく変化する熱応力によってシリコンロッドに負荷が加わり、組織中に目に見える析出リング（Abscheidering）をもたらす。この多結晶シリコンロッド中のリングは、FZ引き上げ法を妨げ、単結晶FZロッドにおいて欠陥をもたらす。

30

【0014】

従来技術からの全ての公知の方法は、非常に細い多結晶ロッド又は応力を有するより太いロッドのいずれかを提供し、それらは、冷却又は再加工に際して、ロッド全体を使用できないほどの欠陥をもたらす。

40

【特許文献1】US - 5, 976, 481号

【特許文献2】EP - 0445036号

【特許文献3】US - 3, 540, 871号

【特許文献4】US - 4, 255, 463号

【特許文献5】DE - 2727305号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の課題は、FZ用途のための120mmより大きい直径を有する太い多結晶シリコンロッドの製造において高い歩留まりで多結晶シリコンロッドを提供し、そして多結晶

50

シリコンロッドを大きな直径のFZ単結晶へと引き上げる際の頻繁な欠陥形成に対抗することである。本発明の更なる課題は、従来技術に記載される費用をかけて製造され、従ってより効果な単結晶のフィラメントロッドに対して、より廉価な多結晶のフィラメントロッドの使用により多結晶ロッドの製造コストを下げることである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明の対象は、熱分解されたか又は水素によって還元されたケイ素含有の反応ガスからフィラメントロッド上で高純度のシリコンを析出させることによって得られるポリシリコンロッドであって、該ポリシリコンロッドは、ロッドの放射断面において、異なる微細構造を有する少なくとも4つの異なる領域を有し、その際、

a) 最も内側の領域A、つまり多結晶ロッドの中央において、多結晶の細いロッドが存在することと、

b) この細いロッドの周りに、析出された多結晶シリコンの領域Bが存在し、その領域は、針状結晶がないこと又は非常に僅かしかなくことで特徴付けられることと、

c) 多結晶シリコンロッドの外側の領域Dにおいて、針状結晶の面積割合が、7%未満であり、その際、該針状結晶の長さは、15mm未満であり、かつ該針状結晶の幅は、2mm未満であり、かつこの多結晶シリコンロッドの外側の領域においては、マトリクスの微結晶の長さは、0.2mmを超過しないことと、

d) 領域BとDとの間に、混合領域Cが存在し、その領域では、結晶組織は、領域Bにおける組織から領域Dにおける組織へと滑らかに移行することと

を特徴とするポリシリコンロッドである。

【0017】

本発明の更なる対象は、多結晶の細いロッドを、FZ用途のための多結晶の太いロッドの製造のためのフィラメントロッドとして用いる使用である。

【0018】

本発明において使用される多結晶の細いロッドは、多結晶の太いロッドから廉価に切り出される。前記の細いロッドは、任意の断面形状を有してよく、好ましくは、該ロッドは正方形の断面を有する。それというのも、係る細いロッドは、最も簡単に製造できるからである。

【0019】

本発明のためには、細いロッドの形状は重要ではない。有利には、正方形の断面を有し、5~10mmの辺の長さを有する細いロッドが使用される。その細いロッドは、多結晶シリコンロッドの小さい体積分しか有さないもので、その微細構造はあまり重要ではない。有利には、該細いロッドの微細構造は、外側の領域Dの要求を満たし、特に有利には内側の領域Bの要求を満たす。

【0020】

細いロッドの周りに存在する領域B(図1、B)の直径は、後に使用されるFZ法での溶融帯域と少なくとも同じ大きさ、有利には30mmより大きい、特に有利には80mmより大きい。

【0021】

領域Bにおける針状結晶の面積割合は、1%未満であり、その際、該針状結晶は、5mm以下の長さであり、かつ1mm以下の幅である。僅かな針状結晶の小さい寸法に基づき、これらの針状結晶は後のFZ法において完全に溶融されるため、未溶融の針状結晶又はその残部が溶融帯域を通過して後の単結晶ロッドにおいて欠陥を引き起こすという可能性が排除される。

【0022】

多結晶シリコンロッドの外側の領域D(図1、D)において、針状結晶の面積割合は、7%未満、有利には5%未満であり、その際、針状結晶の長さは、15mm未満であり、有利には7mm未満であり、かつ針状結晶の幅は、2mm未満、有利には1.5mm未満である。外側の領域Dは、遅くとも、ロッド直径の120mmで始まり、有利には100

10

20

30

40

50

mm以降から始まる。この外側の領域においては、析出工程の間に、多結晶シリコンロッドにおいて最も高い熱応力が発生する。微結晶性マトリクスによって、強度は、電極に接したロッド基部以外のロッド領域とブリッジ領域とにおいて破損及び亀裂が生じない程度に高められる。

【0023】

内側の領域B(図1、B)と外側の領域D(図1、D)との間に生ずる混合領域C(図1、C)は、領域Bにおける組織から領域Dにおける組織へと滑らかに移行する結晶組織を有する。この混合領域は、30mm~120mmの直径領域において、有利には50mm~100mmの直径領域において存在する。

【0024】

本発明によるロッド断面は、析出リングを含まない。析出リングは、成長条件の急速な変化、例えば析出温度の急激な変化又は析出のためのフィード量の突然の変化に際して生ずる急速な組織変化である。通常は、温度が15 未満だけ変化するか、又は10 /hよりゆっくりと変化するか、又は他の析出パラメータ(反応ガス流量、ケイ素含有成分の濃度、堆積速度)が30%未満だけ変化するか、又は20%/hよりゆっくりと変化する場合には、析出リングは形成されない。

【0025】

針状結晶の割合並びにその晶子の寸法は、慣用の金属組織法によって測定することができる。そのロッドから、ウェハは、ロッドの軸方向に対して垂直に切り出され、少なくとも片側が研磨及びポリシングされる。より良好なコントラストのために、シリコンウェハのポリシングされた表面をエッチングすることが望ましい。シリコンに慣用のエッチング剤並びにエッチング時間は、例えばH. Schumann及びH. Oettle著のMetallografie(Wiley-VCH, Weinheim, 2005)において見出すことができる。エッチング剤の作用により、組織の微結晶は、光学顕微鏡下で良好に視認でき、容易に計ることができる。その際に、針状結晶(粗大な単結晶包有物)は、マトリクスより明るく見える。明るく見える針状結晶のサイズとその面積割合は、コンピュータ支援により電子写真から測定することができる。針状結晶の長さとしては、金属組織学において慣用のように、その最大フェレー径が採用され、そして幅としては、その最小フェレー径が採用される。

【0026】

図1は、本発明の一実施形態による多結晶シリコンロッドの断面の概略図を示す。ロッドの中央に、内側の領域(B)に取り囲まれた多結晶の細いロッド(A)が存在する。

【0027】

その領域には混合領域(C)が引き続いており、該領域は、外側の領域(D)と隣り合っている。

【0028】

より良く区別するために、破線の仮想リングによって異なる領域を概略的に区切った。針状結晶は、灰色の針状領域として概略的に示される。

【0029】

図2は、従来技術による多結晶シリコンロッドの断面の概略図を比較として示している。その中央に、単結晶析出されたシリコン(B)と多結晶析出されたシリコン(C)によって取り囲まれた単結晶の細いロッド(A)が存在する。針状結晶は、灰色の針状領域として概略的に示される。

【0030】

図3は、本発明による多結晶シリコンロッドの内側の領域の顕微鏡写真(5倍率)を示している。左側の画像縁の中央に、くさび型で多結晶の細いロッドの一部(領域A)が視認できる。その画像の残りの部分は、細いロッドを取り囲む内側の領域Bを示しており、その領域には、針状結晶を視認できない。該組織は、析出リングを含まない。

【0031】

図4は、本発明による多結晶シリコンロッドの外側の領域(領域D)の顕微鏡写真(5

10

20

30

40

50

倍率)を示している。ここでは、針状結晶は、明るい針状物として明らかに視認できる。該組織は、析出リングを含まない。

【0032】

後の帯域引き上げ法(FZ法)において、溶融されたシリコンは、外側の領域(領域D)から溶融帯域に流れる。その流れに際してシリコンは完全混和されるので、針状結晶は完全に溶融し、そして単結晶ロッドの結晶化工程に悪影響を及ぼさない。更に、針状結晶は溶融まで十分に残留する。それというのも、針状結晶は、多結晶シリコンロッドの外側のロッド領域から心部(Spulenhalts)まで最大の経路を有するからである。本発明によるポリシリコンロッドは、FZ法での浮遊溶融帯域のただ一度の通過で単結晶かつ無欠陥で引き上げることができる。

10

【0033】

本発明の更なる対象は、多結晶シリコンロッドの製造方法において、

- a) シリコン製のフィラメントロッドの形の支持体を取り付ける工程と、
- b) ロッド温度を950~1090 に調整して、析出を開始させる工程と、
- c) 水素で希釈された高くても30%のクロロシラン化合物のモル割合を有するケイ素含有ガスからシリコンを析出させるが、その際、ガス流量を選択して、シリコン堆積速度を0.2~0.6 mm/hとする工程と、
- d) ロッドの直径が少なくとも30 mmに達するまで前記条件を保持して、内側の領域を形成させる工程と、
- e) 遅くとも、120 mmのロッド直径に達した後に、ロッド温度を930~1030 に切り替え、そして注入される水素量を低減させ、供給ガス中のクロロシランのモル割合を、少なくとも35%であるが、多くとも60%に高め、かつその際のガス流量を選択して、堆積速度を0.2~0.6 mm/hとすることで、外側の領域を形成させる工程と、
- f) 内側の領域の製造に際してのプロセス条件を、外側の領域のためのプロセス条件へと滑らかに切り替えるが、その際、ガス流量を選択して、シリコン堆積速度を0.2~0.6 mm/hとする工程と

を含み、

- g) 全析出時間の間に成長条件を急激に変化させない、多結晶シリコンロッドの製造方法である。

20

【0034】

本発明による多結晶シリコンロッドは、120 mm以上の直径で、有利には130 mm以上の直径で、特に有利には150~250 mmの直径で、かつ70%を超える平均歩留まり(使用される細いロッドの長さに対する)で製造することができる。

30

【0035】

多結晶シリコンの析出のための支持体としては、多結晶シリコン製の細いロッドが使用される。

【0036】

析出を開始させる場合に、ロッド温度を、950~1090 に、有利には1000~1075、特に有利には1010~1050 に調整する。水素で希釈されたケイ素含有ガスは、反応器中に注入される。クロロシラン化合物、有利にはトリクロロシランのモル割合は、その際、高くても30%、有利には20~25%である。ケイ素含有ガスは、高温のロッド表面で分解し、その際に、シリコンが堆積される。そのガス流量は、その際、シリコン堆積速度が、0.2~0.6 mm/h、有利には0.25~0.4 mm/hであるように選択される。これらの条件は、ロッドが、通常は、FZ法での溶融帯域の直径、少なくとも30~50 mm、有利には少なくとも80~100 mmに達するまで保持し、そうして内側の領域が形成される。この条件によって、前記の領域において、針状結晶が形成されないか、又は針状結晶が非常に僅かにかつ小さくしか形成されないことが保証される。

40

【0037】

遅くともロッドが120 mmの直径に達した場合に、ロッド温度を、930~1030

50

、有利には950～1020、特に有利には960より高く990未満に切り替えることが望ましく、かつ注入される水素量は、供給ガス中のクロロシランのモル割合が、少なくとも35%であるが、高くても60%に高められるように低減される。そのガス流量は、シリコン堆積速度が、0.2～0.6mm/h、有利には0.25～0.4mm/hであるように選択することが望ましい。その際に、微結晶性マトリクスを有する外側の領域が形成され、その際、針状結晶の面積割合は、7%を超過せず、該結晶は、15mm以下の長さであり、かつ2mm以下の幅である。この条件は、ロッドが目標直径に達するまで保持することが望ましい。温度低下によって低減された堆積速度は、より高いクロロシランのモル割合によって補われるので、ガス流量の過大な増加は必要ない。ロッドが亀裂を有さないことと、細いロッドの長さに対して70%を超える歩留まりは、ロッドが

10

【0038】

その低い応力は、この代わりに、前記のプロセス条件によってもたらされる。それというのも、ロッドはより低い温度を有し、低い水素割合を有するガス混合物はより小さい熱伝導率を有するので、ロッドはより良好に断熱されており、かつロッドは、より低いガス流量に晒されるからである。更に、本発明によるロッドは、外側の領域において、熱応力への耐久性がより良い微結晶性マトリクスを有する。

【0039】

有利には、プロセス条件は、内側の領域Bにおける条件から、外側の領域Dにおける条件へと滑らかに切り替える。その際、そのガス流量は、シリコン堆積速度が、0.2～0.6mm/h、有利には0.25～0.4mm/hであるように選択することが望ましい。析出条件をどのように変更すべきであるかは、領域Cの析出のために必要な時間と、領域Bの終わりのパラメータ及び領域Dの始まりのパラメータの間の差から見積もることができる。その時間は、領域Cの厚さと、選択される析出速度とから突き止めることができる。

20

【0040】

本発明は、以下の実施例においてより詳細に示されるべきである。

【実施例】**【0041】**

比較例1：

30

この実施例に記載される多結晶シリコンの析出は、従来技術に従って行った。円形の単結晶のフィラメントロッド(直径8mm)を、トリクロロシラン(TCS)及び水素からなる混合物(TCSのモル割合は20%)に晒した。ロッド温度を、析出時間全体の間で1100に調整した。ガス流量を、シリコン堆積の速度が0.4mm/hであるように調節した。150mmの直径に達した後に、析出を終了し、ロッドを冷却し、反応器から取り出し、そして帯域引き上げのために加工した。加工されたロッドを、DE102006040486号に記載されるように超音波技術によって無亀裂について検査した。ロッドが亀裂を伴う場合に、欠陥のある領域を切除した。残りの残部が50cmより短くなければ、それをFZ引き上げに回した。平均の無亀裂の歩留まりは、この場合に、使用された細いロッドの長さに対して30%に過ぎなかった。次いで、該ロッドを、FZ法により

40

【0042】

比較例2：

この実施例においては、多結晶シリコンロッドの製造過程は、実施例1と同様に行ったが、相違点は、TCSのモル割合が50%であり、ロッド温度を1000に調節したことと、ガス流量を、堆積速度が0.25mm/hであるように選択したことであった。無亀裂は、実施例1に記載されるように検査した。平均の無亀裂の歩留まりは、この場合に75%であった。使用された多結晶ロッドの30%を、浮遊帯域の通過に際して単結晶で

50

無欠陥に引き上げることができた。

【0043】

比較例3：

この実施例においては、多結晶シリコンロッドの製造過程は、実施例1と同様に実施したが、相違点は、TCSのモル割合が25%であること、ロッド温度を1050に調節したこと、そしてガス流量を、堆積速度が0.35mm/hであるように選択したことであった。無亀裂は、実施例1に記載されるように検査した。平均の無亀裂の歩留まりは、この場合に45%であった。全ての多結晶ロッドを、浮遊帯域の通過に際して単結晶で無欠陥に引き上げることができた。

【0044】

実施例4：

この実施例に記載される多結晶シリコンロッドの析出は、本発明に従って行った。反応ガスのケイ素含有成分として、トリクロロシランを使用した。支持体として、多結晶の細いシリコンロッド(正方形の断面、片の長さ8mm)を使用した。まず、堆積を1050で、TCS割合20%を有するガス混合物を用いて実施した。堆積速度は、この工程において、全堆積時間におけるのと同様に、0.35mm/hであった。ロッドが直径60mmに達した後に、ロッド温度を990にゆっくりと低下させ、そして同時にTCS割合を40%に高めた。その変化はゆっくりと行ったので、ロッドが直径102mmに達したときに(60分後に)はじめて変化が生じた。次いで、析出を、ロッドが直径150mmに達するまで前記条件で続行した。反応器から取り出した後に、ロッドは、平均の無亀裂の歩留まり75%で帯域引き上げ法のために加工することができた。亀裂の調査は、実施例1と同様に行った。FZ法によって、使用された多結晶ロッドの100%が、浮遊帯域の通過において無亀裂に単結晶で引き上げることができた。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】図1は、本発明の一実施形態による多結晶シリコンロッドの断面の概略図を示す。

【図2】図2は、従来技術による多結晶シリコンロッドの断面の概略図を比較として示している。

【図3】図3は、本発明による多結晶シリコンロッドの内側の領域の顕微鏡写真(5倍率)を示している。

【図4】図4は、本発明による多結晶シリコンロッドの外側の領域(領域D)の顕微鏡写真(5倍率)を示している。

【符号の説明】

【0046】

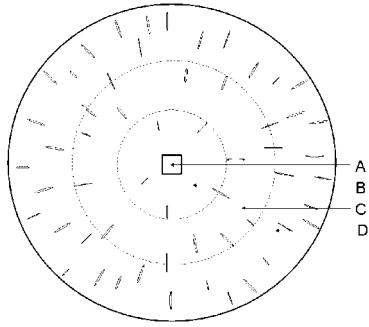
A 多結晶の細いロッド、 B 内側の領域、 C 混合領域、 D 外側の領域

10

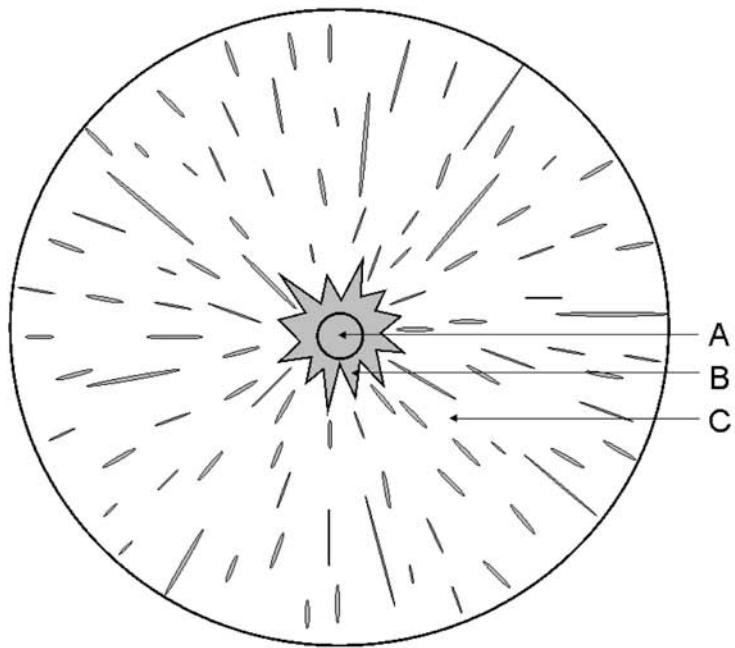
20

30

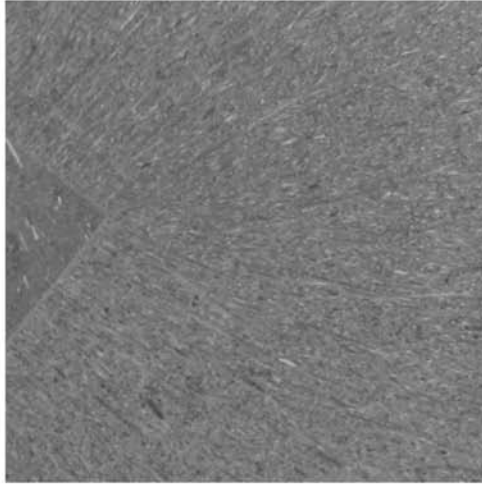
【 図 1 】



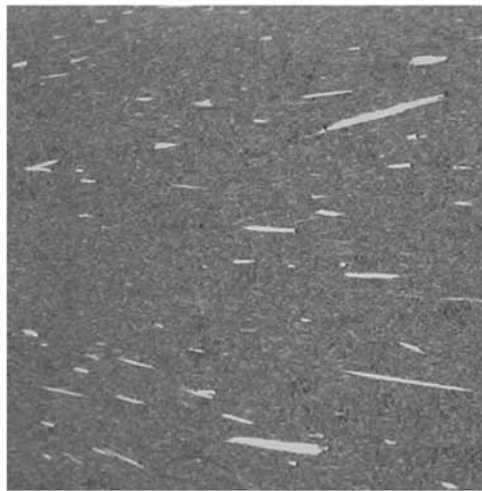
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100110593
弁理士 杉本 博司
- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス = ラインハルト
- (74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
- (72)発明者 ミハイル ソフィン
ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン エリザベトシュトラッセ 8 アー
- (72)発明者 ハンス - クリストフ フライハイト
ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン メーリンガー シュトラッセ 6 8 アー
- (72)発明者 ハインツ クラウス
ドイツ連邦共和国 ツァイラルン ヴァインベルクシュトラッセ 1 5 アー
- Fターム(参考) 4G072 AA01 BB02 BB12 HH09 JJ01 NN13 RR01 RR11 TT30 UU01
UU02